

CHƯƠNG VI

SỰ LƯU HÓA

Lưu hóa là một phản ứng quan trọng nhất của cao su sống. Chính nhờ khám phá ra nó mà kỹ nghệ cao su trên thế giới phát triển mạnh mẽ to lớn như ngày nay.

A. ĐẠI CƯƠNG

Trước khi đi tới khảo sát chi tiết sự lưu hóa, ta nói vắn tắt tới sự khám phá phản ứng này, nguồn gốc danh từ và định nghĩa.

I. Lịch sử:

Vào một ngày mùa đông năm 1839 tại New York (Mỹ), Charles Goodyear (Thương gia Mỹ) thoa lưu huỳnh vào cao su sống với mục đích đơn giản là “làm cho nó khô”, tức là làm mất tính dính của cao su (theo phương pháp chỉ dẫn ở văn bằng Mỹ số 1.090 của N. Hayward). Do sự bất cẩn, Goodyear làm rơi một mẫu cao su đã thoa lưu huỳnh vào lò sưởi, nó nóng lên một lúc và sắp bốc cháy.

Ông vội ném mạnh ra ngoài trời, rơi nằm lạnh giá trên đá nứt nẻ. Ngày hôm sau, tìm lại mẫu cao su này đã qua những xử lý xấu là cực nóng và cực lạnh, ông thấy nó vẫn mềm dẻo và đàn hồi.

Như vậy sự tác dụng của nhiệt vào hỗn hợp cao su và lưu huỳnh đã quyết định chất lượng rất quý báu của cao su tính đàn hồi và độ bền dai của nó, vừa triệt tiêu tính dính của nó.

Nhưng chính Thomas Hancock, nhà phát minh Anh đã khám phá trở lại sự lưu hóa, mới là người liên quan tới việc đặt tên phương pháp, theo lời tự thuật trong quyển nhật ký của ông.

Trần tình với bạn ông, Brockedon, mọi chi tiết về sự chế hóa và nhờ đặt một tên gọi để chỉ sự biến đổi mà cao su đã chịu; Brockedon đề nghị gọi là “vulcanisation”, danh từ “vulcain” có nghĩa là thần lửa và núi lửa, bởi lưu huỳnh được trích lấy từ núi lửa và lửa tham gia cung cấp nhiệt cần thiết cho sự hóa hợp. Kể từ đó phản ứng này được gọi là “vulcanisation” (Pháp), “vulcanization” (Anh Mỹ) và Việt Nam gọi là “sự lưu hóa”⁽¹⁾.

Ngày nay danh từ này có hai điều làm cho sai nghĩa bởi vì ta có thể thực hiện được “sự lưu hóa”:

1. Không cần phải có nhiệt tham gia.
2. Dùng chất khác với lưu huỳnh.

Theo ngôn ngữ Anh, người ta còn biểu thị công việc này bằng một danh từ khác, đó là chữ “cure” có nghĩa là sự chữa bệnh, phản ánh gần đúng hơn.

Theo ngôn ngữ của ta, công việc này còn được gọi là “hấp chín” hay “hóa chín” trong đó từ “hấp chín” có ý nghĩa biểu hiện có nhiệt tham gia (hấp bánh), do đó có thể tạm gọi là “hóa chín” để có thể hiểu ngay có sự khác biệt giữa cao su sống và cao su đã chịu sự biến đổi theo phản ứng này.

Theo soạn giả, vì hầu hết mọi nhà chế biến vật dụng cao su ở nước ta đều sử dụng lưu huỳnh để biến đổi nó, nên ta vẫn dùng danh từ “lưu hóa”, không những để chỉ sự hóa hợp giữa lưu huỳnh và cao su mà còn để chỉ sự hóa hợp của các chất khác có cùng tác dụng tương tự; trong trường hợp cuối này, chẳng hạn dùng selenium thay thế cho lưu huỳnh, ta sẽ gọi là “lưu hóa cao su với selenium”.

1 Một số nhà chế biến tại nước ta còn gọi là “hấp chín” hay “hóa chín” cao su.

II. Định nghĩa:

Vì hiện tượng lưu hóa không còn ứng với nguyên ngữ của nó nữa và ý nghĩa của nó càng rộng thì định nghĩa càng phải đầy đủ hơn.

So sánh lý tính cao su sống và lý tính cao su lưu hóa (chương V) ta thấy tính dẻo của cao su sống nổi bật hơn rất nhiều so với cao su lưu hóa, do đó mà người ta định nghĩa lưu hóa là sự biến đổi của cao su có xu hướng từ trạng thái dẻo ưu việt đối qua trạng thái đàn hồi ưu việt.

Nhưng định nghĩa này khiến ta nghĩ tính đàn hồi có được là nhờ vào lưu hóa, trong lúc tính đàn hồi là một tính chất sẵn có của phân tử cao su.

Hiện nay, định nghĩa sau đây có vẻ hợp lý hơn: lưu hóa là sự biến đổi của cao su, có xu hướng duy trì tính đàn hồi vừa làm giảm tính dẻo của nó.

Định nghĩa này thật ra chưa hoàn toàn đủ ý, chẳng hạn lưu hóa cao su ebonite (cao su cứng đặc biệt) bằng cách sử dụng lưu huỳnh để biến đổi cao su sống. Cao su ebonite này hầu như không còn tính đàn hồi và bị nhiệt dẻo. Nhưng trường hợp này ta có thể đưa vào ngoại lệ. Do đó ta vẫn chấp nhận định nghĩa trên.

Trên thực tế, cao su lưu hóa có tính chất thay đổi theo loại, bản chất, tỉ lệ dùng của hóa chất nhồi trộn vào cao su, v.v... cả đến phương pháp thực hiện, cách xử lý, ảnh hưởng máy móc thiết bị, điều kiện nhiệt độ, v.v... do đó theo ý tác giả, ta có thể xem ý nghĩa của lưu hóa là sự biến đổi của cao su sống trở thành vật liệu bền hơn, tuổi lão hóa cao hơn theo ý muốn tương đối của ta.

Chẳng hạn vật dụng cao su là trục xây xát lúa gạo cần phải đạt được lực chịu ma sát cao, bao tay cao su cần phải có độ xé rách, kéo đứt cao; joint chịu dầu chịu nhiệt, v.v...

III. Chất lưu hóa:

Sau khi đã đề cập tới định nghĩa lưu hóa và ý nghĩa tương thích về danh gọi, ta đồng ý từ “lưu hóa” không phải chỉ là một phản ứng nhiệt giữa lưu huỳnh và cao su, và như thế “chất lưu hóa” không phải là lưu huỳnh duy nhất.

Nếu không kể tới các nghiên cứu của các phòng thí nghiệm nước ngoài chứng minh là có thể thực hiện lưu hóa qua sự tham gia của năng lượng nguyên tử, thì bao giờ thực hiện lưu hóa cũng phải nhờ vào một hóa chất gọi là “chất lưu hóa”⁽¹⁾.

Sau đây là chất lưu hóa đã khám phá ra được:

| Năm | Nhà phát minh | Chất lưu hóa |
|------|---------------------------|--|
| 1839 | Goodyear | lưu huỳnh |
| 1842 | Hancock | lưu huỳnh |
| 1846 | Parkes | chloride sulfur (lưu hóa nguội) |
| 1847 | Burke | pentasulfur antimoine |
| 1912 | Ostromislensky | dẫn xuất nitro (polynitrobenzene) |
| 1913 | Klopstock | halogenur selenium và tellurium |
| 1915 | Ostromislensky | peroxide benzoyl |
| 1918 | Peachey | lưu huỳnh sinh ra ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) |
| 1918 | Boggs | selenium |
| 1921 | Buizov | diazoaminobenzene và dẫn xuất |
| 1921 | Romani | disulfur tetraalcolthiuram |
| 1925 | Le Blanc và Kroger | thiocyanate sulfur |
| 1931 | Fisher | quinone halogen hóa |
| 1932 | Edland | tellurium |
| 1933 | Fisher | phenol hay amine + oxy |
| 1934 | Midgley, Henne và Shepard | hợp chất kim loại hữu cơ |
| 1936 | Fisher | quinone imine |
| 1939 | Rubber Stichting | nhựa phenol formol tích cực |
| 1940 | Dufraise và P. Compagnon | lưu hóa bởi “prothèse-synèse” |

1. Nếu gọi theo một số nhà chế biến cao su lưu hóa là sự hấp chín hay hóa chín cao su sống thì “thuốc chín” chính là chất lưu hóa, như lưu huỳnh chẳng hạn, gọi MBT (Mercapto benzo thiazole) là thuốc chín hay bột chín vàng là sai nghĩa, vì nó không có tác dụng “làm cho cao su chín” mà có tác dụng “gia tốc chín” hay “thúc giục cho mau chín”. Thí dụ: một hỗn hợp gồm cao su 100 phần, MBT 2 phần (hay hơn) oxide kẽm 5 phần, đem nung ở bất cứ nhiệt độ nào và bất cứ thời gian nào, hỗn hợp này không bao giờ “chín”.

Về phương diện thực tế, tất cả những chất này đều có tầm mức quan trọng khác nhau. Dù rằng vài chất lưu hóa đã được ứng dụng vào công nghiệp cao su, nhưng có thể nói chỉ có lưu huỳnh là chất được sử dụng phổ thông nhất.

B. LƯU HÓA VỚI LƯU HUỖNH

I. Trường hợp lưu huỳnh duy nhất

Đây là trường hợp đơn giản nhất. Trộn vào cao su sống một lượng lưu huỳnh nào đó (thực hiện bằng cách nhồi cán qua máy). Khi hỗn hợp đã đều, cho nó vào khuôn xiết lại, rồi cho khuôn nóng lên. Ngay từ nhiệt độ cao hơn độ nóng chảy của lưu huỳnh (120°C), lưu huỳnh khuếch tán và tan vào cao su một phần với tỉ lệ tùy theo điều kiện chế hóa.

Chắc chắn có xảy ra sự hóa hợp giữa lưu huỳnh và cao su, bởi vì áp dụng nhiều phương pháp phân giải hóa học không thể nào tìm lại được tổng số lưu huỳnh mà ta đã cho vào cao su. Lượng lưu huỳnh “hóa hợp” này hiển nhiên thay đổi theo tỉ lệ lưu huỳnh cho vào hỗn hợp, cũng như theo nhiệt độ và thời gian nung nóng.

I.1. Cao su “mềm” và cao su “ebonite”:

Trên thực tế tính chất của cao su lưu hóa thay đổi theo tỉ lệ lưu huỳnh hóa hợp. Người ta đánh giá chỉ cần lượng tối thiểu của lưu huỳnh hóa hợp 0,15 phần là đủ xác định có sự lưu hóa. Cao su có:

– Từ 0,15% đến 8% tới 10% lưu huỳnh hóa hợp: ta có cao su lưu hóa mềm, tức là sản phẩm thương mại thông thường (đương nhiên ngoài lưu huỳnh và cao su còn có hóa chất khác cho vào tùy theo nhu cầu, ở đây chỉ tính theo lượng S hóa hợp với cao su).

– Từ 10% đến 25% lưu huỳnh hóa hợp: ta có cao su bán ebonite có độ bền thấp, ít đàn hồi và không có lợi.

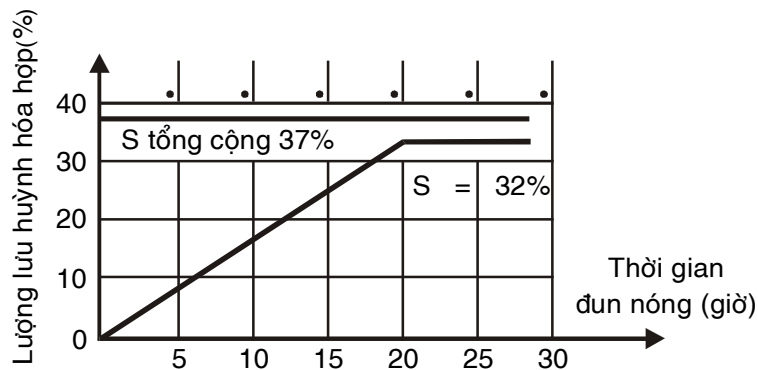
– Từ 25% đến 32% lưu huỳnh hóa hợp: ta có cao su ebonite là chất cứng, rất bền và gần như bị mất tính đàn hồi.

I.2. Sự hóa hợp của lưu huỳnh và cao su:

Các thực nghiệm của Spence và Young đã giúp cho ta có ý niệm về sự hóa hợp xảy ra ở hỗn hợp đơn giản gồm cao su và lưu huỳnh.

Spence và Young nung nóng một hỗn hợp cao su có chứa 37% lưu huỳnh ở nhiệt độ 135°C, suốt nhiều khoảng thời gian khác nhau và cứ mỗi khoảng lấy mẫu thử ra phân giải định lượng lưu huỳnh hóa hợp. Kết quả là lượng lưu huỳnh hóa hợp tăng lên theo thời gian nung nóng và tối đa chỉ đạt được 32% sau 20 giờ nung nóng; nếu nung nóng tiếp tục, sự hóa hợp vẫn không xảy ra (hình VI.1)

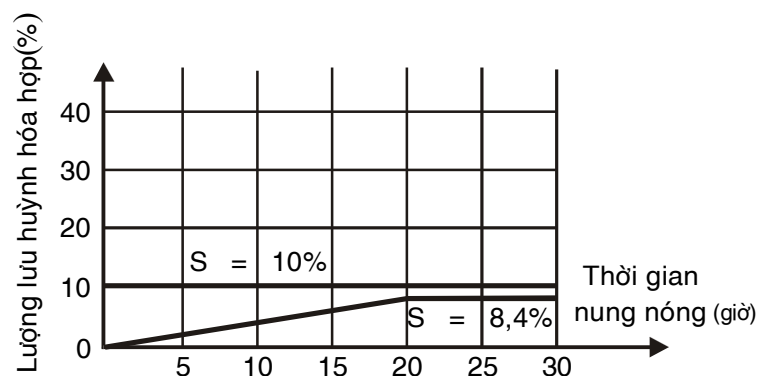
Nhưng nếu ta cho vào hỗn hợp 10% lưu huỳnh thay vì là 37%



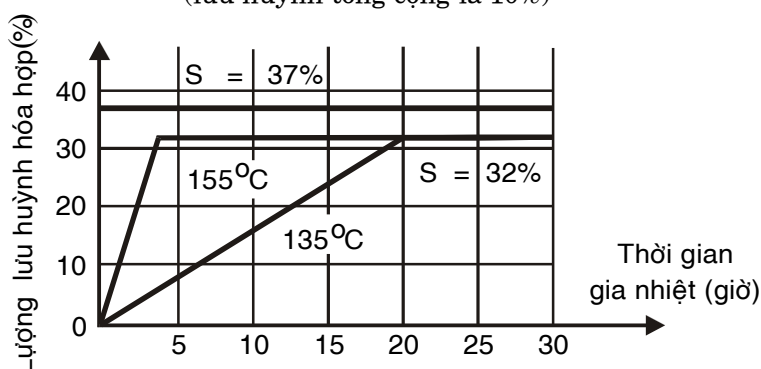
H.VI.1: Lượng lưu huỳnh hóa hợp theo thời gian nung

ta sẽ thấy vận tốc hóa hợp của lưu huỳnh yếu hơn nhiều, ở cùng điều kiện nung nóng. Lần này lượng lưu huỳnh hóa hợp tối đa chỉ là 8,4% sau 20 giờ nung nóng và lượng lưu huỳnh hóa hợp cũng tăng lên tỉ lệ với thời gian nung nóng (hình VI.2).

Mặt khác, tốc độ hóa hợp của lưu huỳnh cũng tùy thuộc vào nhiệt độ nung nóng hỗn hợp. Trong thực tế, hệ số nhiệt độ là vào khoảng 2,5 tức là tốc độ của phản ứng tăng lên gấp 2,5 lần khi nhiệt độ tăng lên 10°C. (hình VI.3)



Hình VI. 2: Sự hóa hợp của lưu huỳnh và cao su ở 135°C
(lưu huỳnh tổng cộng là 10%)



Hình VI. 3: Sự hóa hợp của lưu huỳnh và cao su ở 135°C và 155°C (lưu huỳnh tổng cộng là 37%)

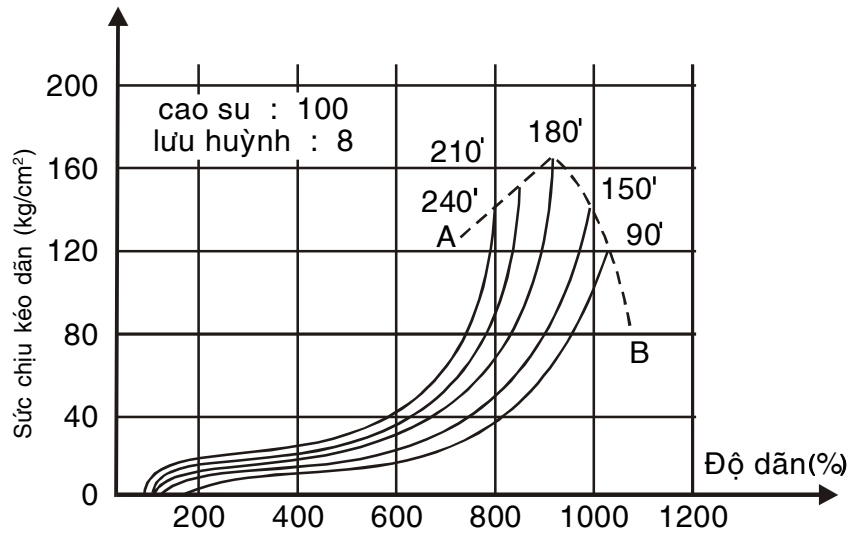
1.3. Ảnh hưởng của yếu tố khác:

Lượng lưu huỳnh hóa hợp không phải là yếu tố duy nhất ảnh hưởng tới giá trị của cao su lưu hóa. Các tính chất cơ lý của cao su lưu hóa (độ bền và độ đàn hồi) cũng như chất lượng của sản phẩm lệ thuộc, thay đổi theo nhiệt độ và thời gian nung nóng và không thể nào đánh giá chúng được theo hàm lượng lưu huỳnh hóa hợp, kể cả ước lượng.

Để theo dõi diễn tiến lưu hóa, cần phải đo các trị số của tính chất cơ lý, đặc biệt nhất là độ chịu kéo đứt và độ dãn kéo căng.

Các lược đồ sau đây lần lượt chứng minh ảnh hưởng của thời gian lưu hóa, nhiệt độ lưu hóa và tỉ lệ lưu huỳnh cho vào hỗn hợp, tới tính chất cơ lý của cao su lưu hóa.

Đồ thị (hình VI. 4) sau đây ứng với một hỗn hợp gồm 100 phần cao su và 8 phần lưu huỳnh được nung nóng tới 147°C, trong suốt thời gian từ 90 phút đến 240 phút. Ta thấy thời gian lưu hóa tăng lên làm cho “module” tăng theo⁽¹⁾, nhưng độ bền đứt hạ xuống theo độ bền tối đa.

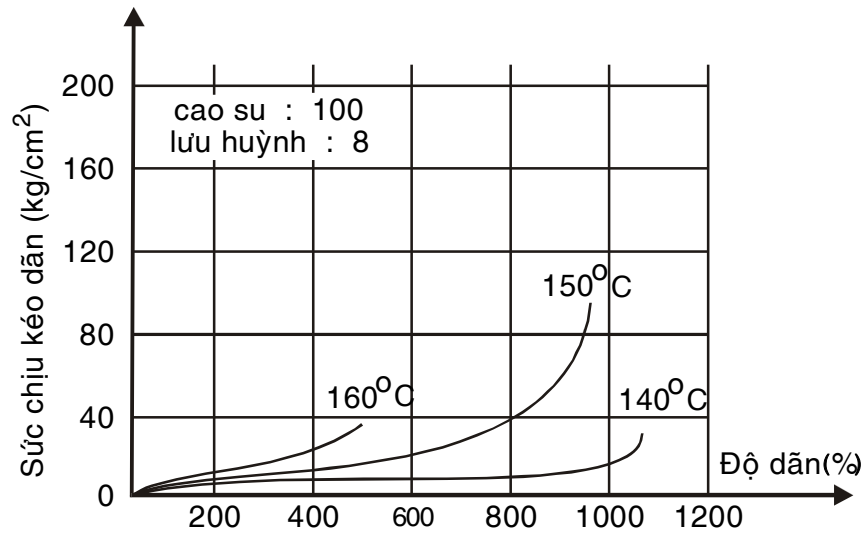


Hình VI.4: Ảnh hưởng của thời gian lưu hóa tới cơ tính cao su lưu hóa (loại mềm)

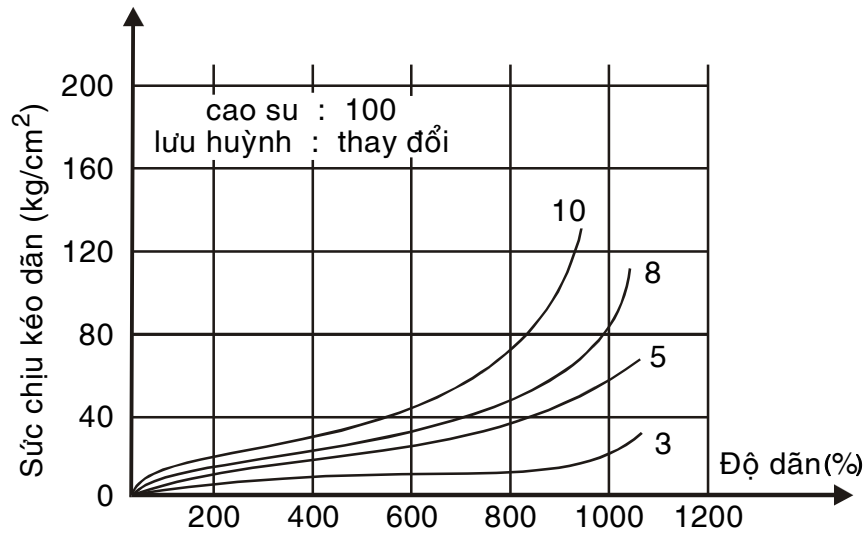
Qua hình VI.5 sau đây ứng với cùng hỗn hợp gồm 100 phần cao su, 8 phần lưu huỳnh, nung nóng suốt 120 phút ở 140°C, 150°C và 160°C, ta thấy sự tăng nhiệt độ thể hiện qua sự tăng tốc lưu hóa làm cho “module” tăng lên, sức chịu kéo đứt đi lên tới độ tối đa rồi giảm xuống, độ dẫn đứt giảm dần.

Sau hết, qua hình VI.6 sau đây ứng với các hỗn hợp gồm 100 phần cao su có chứa lần lượt 3, 5, 8 và 10 phần lưu huỳnh, tất cả đều được nung nóng ở 147°C trong cùng thời gian 120 phút: chứng tỏ sự tăng tỉ lệ lưu huỳnh thể hiện qua độ lưu hóa cao hơn vì các tính chất cơ lý đều tốt hơn lên.

1. Module: độ chịu kéo dài ở một độ dẫn đã định, (xem chương Lý tính của cao su).



Hình VI.5: Ảnh hưởng của nhiệt độ lưu hóa tới cơ lý tính cao su lưu hóa



Hình VI.6: Ảnh hưởng của tỉ lệ lưu huỳnh tới cơ lý tính cao su lưu hóa

I.4. Hiện tượng phụ:

Một cách tổng quát, cũng một hỗn hợp gồm 100 phần cao su và 8 phần lưu huỳnh chẳng hạn, cần nung nóng gần 2 giờ ở 150°C và 5 giờ vào khoảng 140°C để cung cấp một sản phẩm bền và đàn

hồi. Nhưng sản phẩm này lại bảo tồn xấu; nó mất nhanh chóng các tính chất nổi bật mà nó đã có, độ bền của nó thấp đến nỗi ta xé bằng tay được, ta gọi nó đã bị lão. Sự nung nóng lâu dài mà cao su phải chịu đã gây ra sự tan rã phân tử làm cho nó dễ hư hỏng hơn; mặt khác, người ta nhận thấy cao su càng chứa nhiều lưu huỳnh hóa hợp bao nhiêu, nó càng hư hỏng nhanh bấy nhiêu.

Ta cũng cần lưu ý là lưu huỳnh tự do còn tồn tại ở cao su đã lưu hóa có xu hướng tự hóa hợp dần dần với cao su; sự hóa hợp này với vận tốc nhanh hay chậm tùy thuộc vào điều kiện tồn trữ hỗn hợp cao su, nó gây ra “sự hậu lưu hóa” biến đổi các tính chất ban đầu của cao su lưu hóa.

Sau cùng, một lượng lưu huỳnh tự do quá dư có thể kết tinh ở mặt cao su đã lưu hóa, tạo thành một lớp bụi lấm chấm vàng hơi trắng; đó là hiện tượng “phát mụn ở da” (efflorescence) hay nổi mốc.

Như vậy trên thực tế ta không thực hiện lưu hóa với lưu huỳnh duy nhất, mà ngay từ đầu của kỹ nghệ cao su, người ta đã cho thêm vào hỗn hợp cao su vài hóa chất khác để gia tốc tốc độ hóa hợp của lưu huỳnh: đó là chất xúc tiến lưu hóa, giúp rút ngắn thời gian lưu hóa và giảm tỉ lệ lưu huỳnh sử dụng xuống. Các khảo cứu đã chứng minh liều dùng 20% lưu huỳnh ghi trong văn bằng số 1844 của Goodyear đã hạ xuống dần dần và cho tới nay thực sự chỉ từ 2% đến 3% (max).

Từ năm 1840 đến 1900 là thời kỳ dựa vào kinh nghiệm của công nghiệp cao su, người ta chưa biết rõ lượng lưu huỳnh sử dụng. Nhưng kể từ năm 1900 đến nay, tỉ lệ sử dụng giảm dần và biết rõ.

II. Lưu huỳnh và chất xúc tiến lưu hóa

Ta sẽ khảo sát chi tiết “chất xúc tiến lưu hóa” trong chương XII. Chúng là những chất cần thiết trên thực tế, do đó ta không thể không nói về tác dụng và ảnh hưởng của chúng.

II.1. Sự gia tốc lưu hóa:

Như đã nói ở trên, một hỗn hợp cao su và lưu huỳnh duy nhất cần phải nung nóng tới khoảng 5 giờ ở 140°C mới có thể cho được một sản phẩm lưu hóa kỹ thuật có thể dùng được.

Cũng hỗn hợp cao su đó, nếu ta cho thêm vào chất oxide kẽm (ZnO) thì thời gian lưu hóa có thể giảm xuống được 1 giờ. Nếu cho thêm vào chất aniline, ta sẽ rút ngắn thời gian này được phân nửa; với thiocarbanilide, chỉ cần có 2 giờ; với mercapto-benzothiazole (MBT), chỉ còn 30 phút; với các chất thiuram chỉ cần vài phút và chỉ trong vài giây là với các chất nhóm dithiocarbamate.

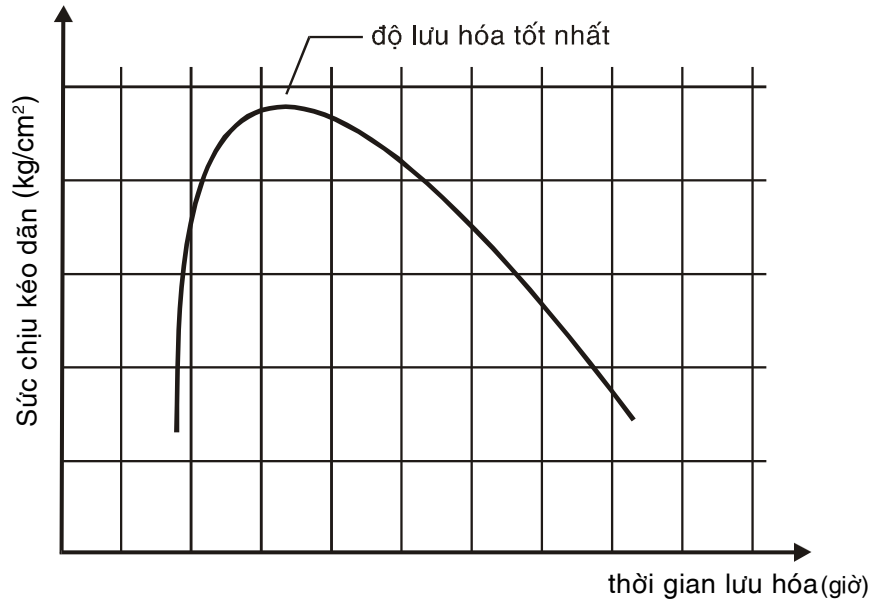
Ta phải lưu ý là vận tốc lưu hóa cũng thay đổi theo nhiệt độ.

Như vậy, dùng các chất gia tốc lưu hóa ta có thể thực hiện lưu hóa ở nhiệt độ và thời gian mà ta muốn (điều kiện thấy tốt nhất cho mục đích theo đuổi).

II.2. Đặc tính lưu hóa:

Lưu hóa là một tiến trình lũy tiến và hỗn hợp cao su khi được nung nóng sẽ trải qua nhiều trạng thái nối tiếp nhau, đó là đặc tính. Như thế, trong quá trình nung nóng một khuôn có hỗn hợp cao su được gia tốc lưu hóa, ta sẽ thấy có nhiều hiện tượng khác nhau.

Sau vài phút, hỗn hợp cao su có độ dẻo của một thể nhão nhậy. Muộn hơn một chút, hỗn hợp cao su này tháo lấy ra khuôn dễ dàng, nó mềm, giữ những biến dạng (theo dạng của khuôn) mà nó phải chịu và nếu ta cắt ra thì mặt cắt của nó hãy còn dính với nhau: hỗn hợp đã được định hình. Tiếp tục nung nóng lên, cao su dần dần trở nên đàn hồi hơn và đặc hơn. Ta sẽ thấy sức chịu kéo dần tăng lên nhanh (hình VI.7), đạt tới một đỉnh cực đại bệt nhiều hay ít. Người ta gọi “độ lưu hóa tốt nhất” (optimum de vulcanisation) là thời kỳ ngắn nhất ở nhiệt độ đã cho, truyền vào hỗn hợp cao su sức chịu kéo dần hay kéo đứt tối đa.



Hình VI.7: “hóa chín” hay lưu hóa không có “đôi” (sans plateau)

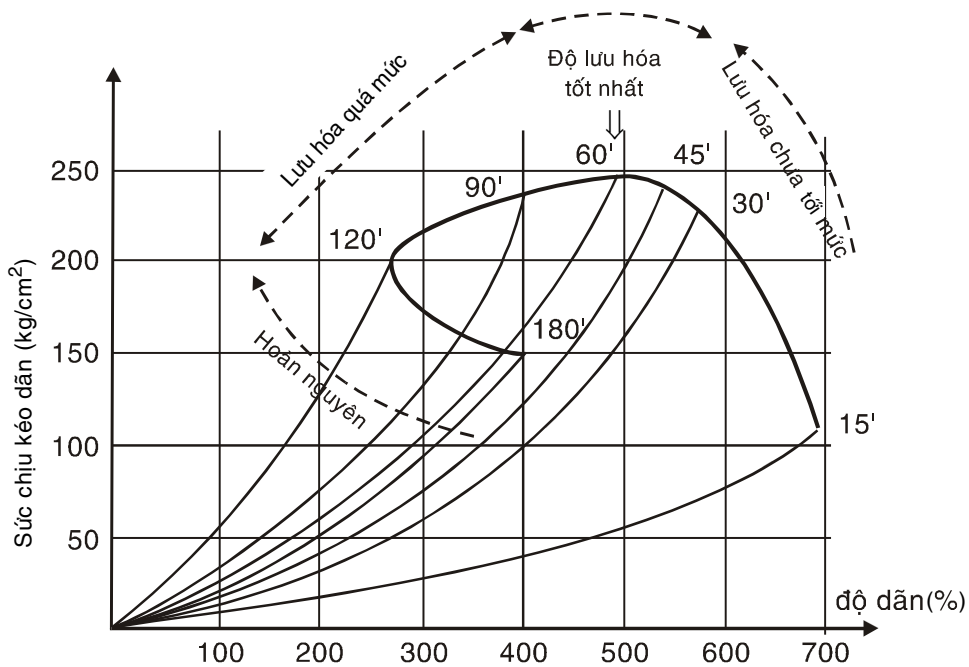
Tuy nhiên, các trị số của sức chịu kéo đứt và độ giãn đứt có ý nghĩa thuộc về lĩnh vực nghiên cứu hơn, vì đa số các vật dụng cao su không được làm việc ở những điều kiện như thế. Người ta cũng thường sử dụng “module” là lực kéo cần thiết để đưa cao su tới một độ giãn dài đã định. Một “module” cao ứng với sản phẩm dai cứng, “module” thấp ứng với sản phẩm mềm, nó bị giãn dài dễ dàng dưới tác dụng của một lực kéo kém cao. Như vậy “module” còn là một phép đo “độ dai cứng” của cao su lưu hóa.

Để biểu thị đặc tính các điều kiện lưu hóa của một hỗn hợp cao su, thay vì vạch đường biểu diễn sức chịu bền đứt và độ giãn thay đổi theo thời gian lưu hóa, ta còn có thể nối những điểm ứng với đuôi đường biểu diễn lực kéo độ giãn (đường AB của hình VI.4). Ta cũng thấy được sự thay đổi hỗ tương của độ bền và độ giãn theo thời gian lưu hóa như thế nào.

Bây giờ ta xét tới một hỗn hợp cao su thiên nhiên được lưu hóa ở nhiệt độ 135°C trong suốt các khoảng thời gian thay đổi 15,

30, 45, 60, 90, 120 và 180 phút, ta sẽ có các đường biểu diễn như hình VI.8 sau đây:

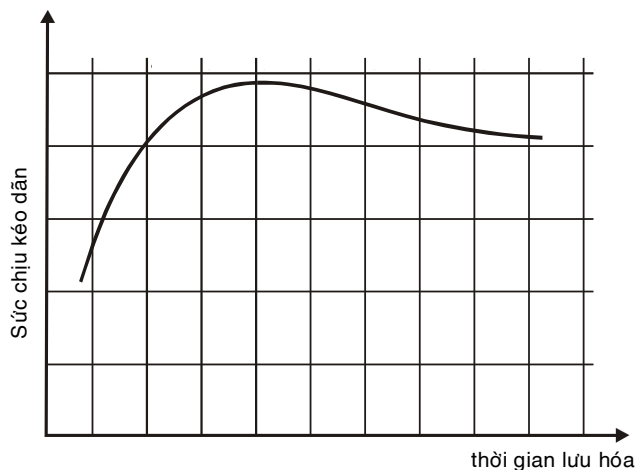
Thời gian trước khi đạt tới “độ lưu hóa tốt nhất” hay đạt tới “vùng đồi” tức là khoảng thời gian mà các trị số của tính chất cơ lý cao su lưu hóa vẫn giữ gần “độ lưu hóa tốt nhất”, ta gọi là hỗn hợp lưu hóa chưa tới mức (sous vulcanisation). Khoảng thời gian vượt quá khỏi vùng đồi được gọi là hỗn hợp lưu hóa quá mức (sur vulcanisation). Cả hai trường hợp, tính chất cơ lý đều thấp cả. Trên thực hành, người ta chuộng thực hiện một cuộc “lưu hóa kỹ thuật” ứng với sự lưu hóa gần tới mức hay gần tới “độ lưu hóa tốt nhất”.



Hình VI.8: Ảnh hưởng thời gian nung nóng tới cơ lý tính cao su lưu hóa

Như đã nói, nung nóng lâu giờ vượt quá “độ lưu hóa tốt nhất” sẽ làm cho cơ lý tính cao su lưu hóa giảm xuống. Sự hạ thấp này biểu lộ khác nhau tùy theo hàm lượng lưu huỳnh ở hỗn hợp. Với các hỗn hợp cao su chứa hơn 6% lưu huỳnh, nó sẽ bị giòn và cứng. Hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn, sau khi cứng, nó sẽ tự mềm ra và trở về trạng thái càng lúc càng dẻo: đó là hiện tượng hoàn nguyên. Nhưng bản chất của chất gia tốc lưu hóa có ảnh hưởng rất lớn tới sự hoàn nguyên này. Chẳng hạn vào năm 1938, Garvey cho biết nhiều loại chất gia tốc lưu hóa thương mại có thể được xếp thành 2 hạng: hạng một như các chất gia tốc lưu hóa nhóm guanidine, không chống được sự hoàn nguyên và hạng thứ hai như các chất nhóm thiuram, hiện tượng hoàn nguyên không xảy ra hoặc khó xảy ra.

Những chất gia tốc lưu hóa hạng cuối này gây ra cái gọi là “hiệu ứng đồi” (effet de plateau) còn được gọi là hiệu ứng “mâm”, đường biểu diễn sức chịu kéo dần biến thiên theo thời gian lưu hóa rất là bẹt (hình VI.9): trong suốt thời gian lâu dài, các tính chất cơ lý của cao su vẫn duy trì ở trị số cao, gần độ lưu hóa tốt nhất; trong khi đó nhóm chất gia tốc thứ nhất có tác dụng ngược lại: đường biểu diễn có đỉnh gần như nhọn; trong suốt thời gian lâu dài, các tính chất cơ lý bị giảm xuống thấp (hình VI.7).



Hình VI.9: hiệu ứng đồi lưu hóa (effet de plateau).

Sau hết, việc sử dụng các chất gia tốc lưu hóa nhanh và nhất là cực nhanh có thể xảy ra hiện tượng “chết trên máy”¹⁾. Trong lúc nhồi cán hay định hình như cán hoặc “ói”, nhiệt độ của hỗn hợp cao su lên cao và năng lực quá mạnh của chất gia tốc lưu hóa gây ra “sự tiền lưu hóa”, nó xúc tiến hóa hợp sớm giữa lưu huỳnh và cao su.

Để tránh hỗn hợp cao su bị “chết trên máy”, ta dùng chất có tác dụng làm muộn gia tốc (retardateur, retardator) hay còn gọi là chất trì hoãn lưu hóa, “chất chống chết trên máy”.

III. Thuyết lưu hóa với lưu huỳnh

Như đã nói, danh từ “lưu hóa” có nghĩa rất rộng rãi; nó không những chỉ phản ứng nhiệt giữa cao su và lưu huỳnh, mà còn là phản ứng giữa cao su và một số lớn chất khác. Để giải thích, người ta đưa ra nhiều giả thuyết.

III.1. Lịch sử:

Từ năm 1852, Payen sau khi thực nghiệm đã kết luận lưu hóa là một phản ứng thế hydrogen bởi lưu huỳnh.

Đến năm 1900, Weber ghi chú là không có lượng hydrogen sulfur đáng kể thoát ra trong tiến trình lưu hóa và suy ra có phản ứng cộng lưu huỳnh tạo ra hàng loạt sulfur polyisoprene liên tiếp. Dựa vào thuyết này, ông trình bày các kết quả cung cấp được từ việc đo lưu huỳnh hóa hợp biến thiên theo nhiệt độ và thời gian nung nóng: các đường biểu diễn nổi những điểm gãy chứng tỏ Weber quy vào sự thành lập các hợp chất hóa học nhất định. Thật ra thuyết này vẫn còn khuyết điểm.

Vào năm 1910, Ostwald đưa vào vấn đề này một khái niệm mới. Ông phủ nhận sự thành lập các hợp chất hóa học và giải thích cơ chế lưu hóa bằng một thuyết có tính cách thuần túy thể giao trạng, lưu huỳnh bị hấp thu vào cao su.

1 Gợi theo một số nhà chế biến vật dụng cao su ở nước ta. Danh từ chuyên môn của Pháp là “Grillage”, của Anh Mỹ là “scorch”.

Quan niệm này bị chống đối ngay lập tức và chính Spence mới là người giải đáp vấn đề cơ bản thử nghiệm vững chắc. Ông chứng minh lưu hóa thật sự là một phản ứng hóa học tiến triển đều đặn và kết thúc là một hợp chất có chứa 32% lưu huỳnh.

Sau khám phá các chất gia tốc, lưu hóa có vẻ như là một hiện tượng vô cùng phức tạp. Nhiều thuyết vẫn còn được triển khai, khi thì dựa theo phản ứng hóa học, khi thì dựa theo hiện tượng thể giao trạng. Nhưng các khảo sát thể giao trạng hãy còn nhiều mập mờ và để giải thích đặc tính chủ yếu lưu hóa, thuyết hóa học bao giờ cũng có vẻ vững chắc hơn.

Người ta phân ra 2 giả thuyết:

- Sự hóa hợp của lưu huỳnh và cao su;
- Sự thành lập các cầu nối hóa học qua polymer hóa dưới tác dụng của chất xúc tác (lưu huỳnh chẳng hạn).

Hai tác dụng này không xung khắc với thuyết cầu nối mà ta khảo sát dưới đây.

III.2. Thuyết cầu hóa học:

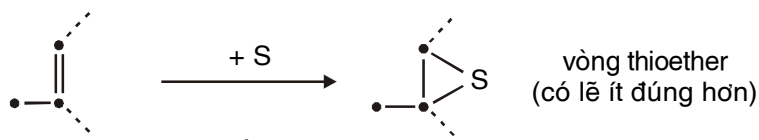
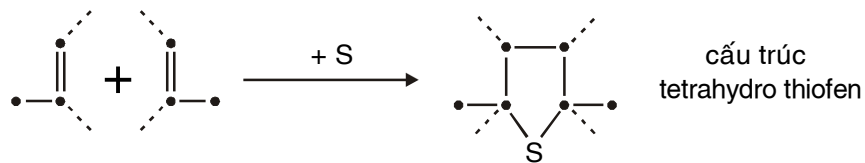
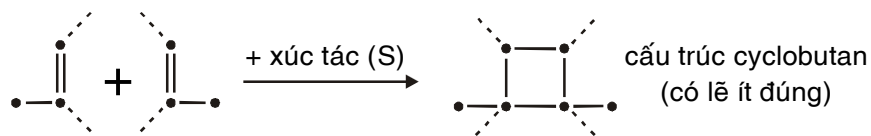
Trong sự lưu hóa cao su, có hai tiến trình mà hiện nay không thể phủ nhận được:

- Lưu huỳnh hóa hợp với cao su,
- Độ chưa bão hòa của hydrocarbon cao su giảm xuống trong tiến trình lưu hóa.

Như vậy tất cả mọi thuyết cần phải phù hợp với hai tiến trình thực nghiệm này.

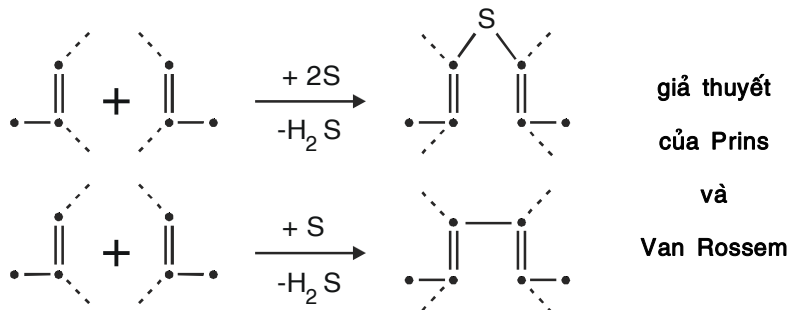
Tiến triển các giả thuyết:

Vào năm 1918, Prins đưa ra các giả thuyết gồm có thuyết hóa vòng liên phân tử, với lưu huỳnh hay không có lưu huỳnh (vòng loại cyclobutan hay thiofen), hoặc giả thuyết lưu huỳnh cộng vào nối đôi, vòng 3 hoặc 4 có lẽ ít chính xác hơn:



Giả thuyết của Prins

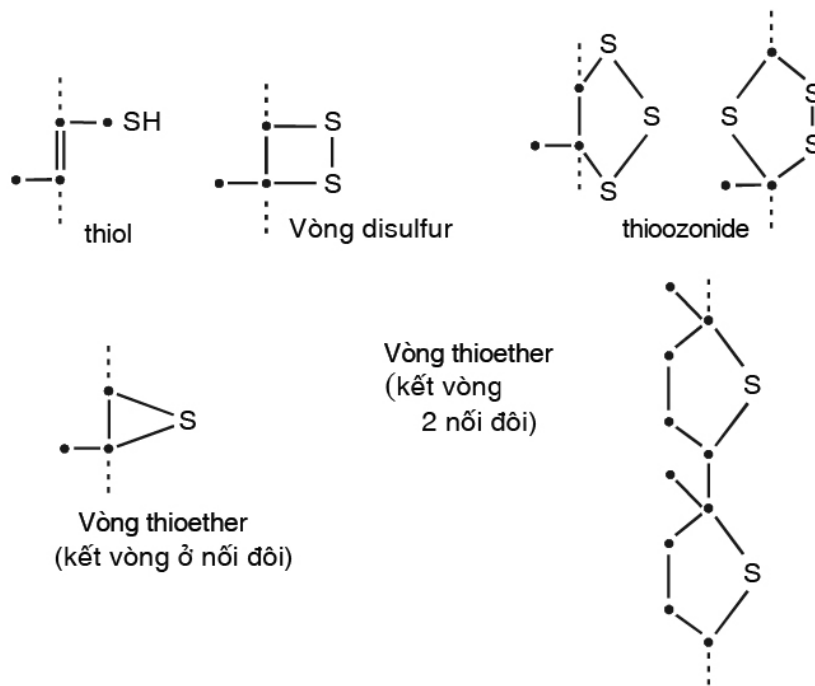
Vào năm 1936, Van Rossem đề ý tới lượng nhỏ acid hydrosulfuric (H_2S) thoát ra trong lưu hóa các hỗn hợp cao su không có chất gia tốc và đưa vào giả thuyết của Prins; ông xét tới sự hiện hữu, giữa các phân tử khác nhau, của nối monosulfur hay của nối không có lưu huỳnh tương ứng với sự khử hydrogen, trong hai trường hợp có sự phóng thích H_2S .



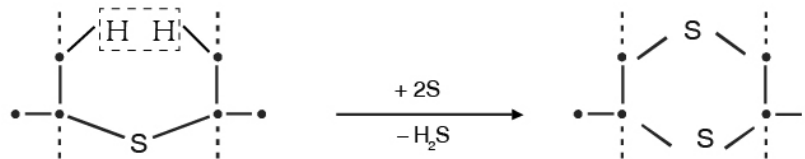
Van Rossem diễn tả quan điểm của ông như sau: “bản chất lưu hóa là thành lập cầu nối giữa các chuỗi dài hydrocarbon cao su”. Điều này liên quan tới thuyết ba chiều (tridimensionnel) có được qua sự thành lập nối liên phân tử.

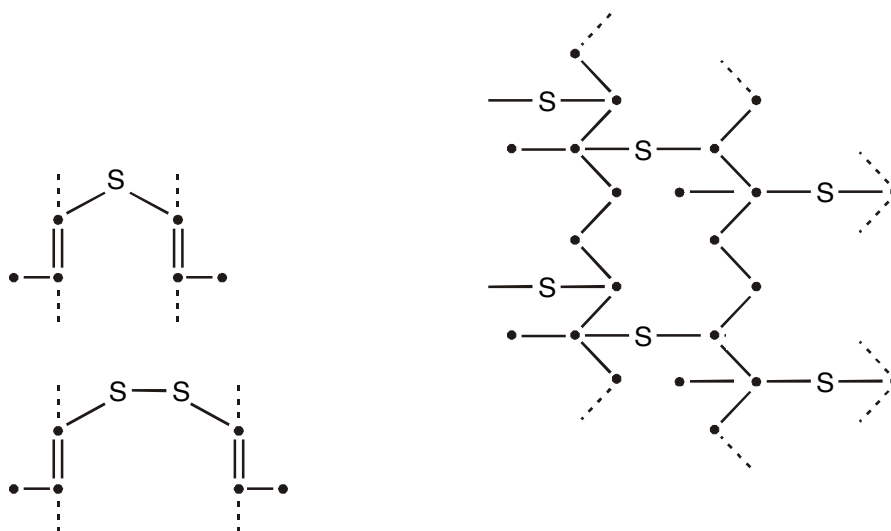
Ta còn có thể nghĩ giữa lưu huỳnh và cao su có thể có sự hóa hợp khác, hoặc là nội phân tử, hoặc là liên phân tử như thí dụ của Hauser và Brown đưa ra năm 1938:

- Sự hóa hợp nội phân tử (cộng S):



- Sự hóa hợp liên phân tử (cộng S):





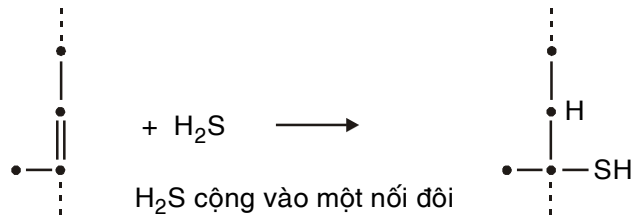
Giả thuyết của Hauser và Brown

Các lược đồ này có vẻ như rất mơ hồ và Hauser cùng Brown không đưa được một chứng minh thực nghiệm trực tiếp nào về sự hiện hữu của các nhóm thiol (mercaptan), monosulfur hay disulfur.

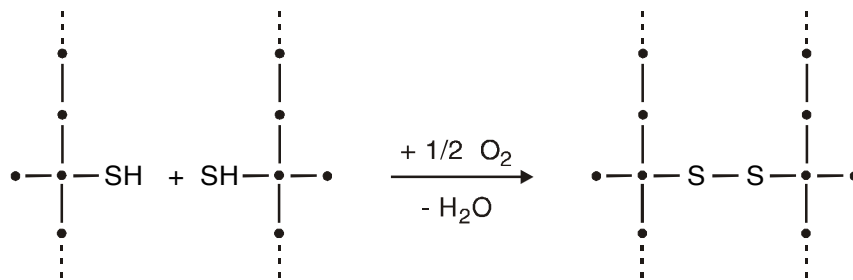
Trong khi đó, tầm quan trọng về một vấn đề như thế đã dẫn đến nhiều khảo cứu bản chất của nối liên phân tử khác, bằng cách khảo sát tác dụng của lưu huỳnh với cao su hoặc với các alcen (olefin) đơn giản nhất (cyclohexene, 2-methyl-2-butene, squalene, v.v...) và hiện nay ta thừa nhận chúng có thể là monosulfur, disulfur, polysulfur hay carbon-carbon, tùy theo cách thức lưu hóa.

Fisher xét một cơ chế nguyên thủy để giải thích sự lưu hóa. Cơ chế này dựa vào sự thành lập acid hydrosulfuric kết quả từ sự khử lưu huỳnh bởi các chất cấu tạo phi cao su hay chính bởi hydrocarbon cao su. Như vậy acid hydrosulfuric H_2S tự cộng vào các nối đôi nào đó của cao su tạo ra các nhóm thiol $-SH$. Sự oxy hóa những chức thiol (mercaptan) này bình thường đưa tới các

disulfur $-S-S-$ có thể tự tạo ra ở cùng một phân tử hay ở hai phân tử, tức là thành cầu hóa học:



Sự thành lập thiol⁽¹⁾ ở nối đôi (theo Fisher)



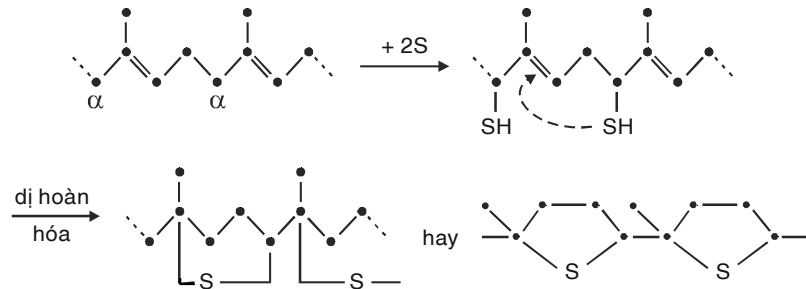
Sự thành lập cầu disulfur nối giữa 2 phân tử

Giả thuyết của Fisher cũng như các giả thuyết trước, đều dựa vào tính phản ứng của các nối đôi; ngày nay ta biết những nối này không phải là những điểm nhạy duy nhất của phân tử cao su (thuyết của Farmer). Các nhóm α -methylene cũng rất nhạy phản ứng, do đó có thể dựa vào tính phản ứng của các nhóm α -methylene này để lập ra thuyết lưu hóa.

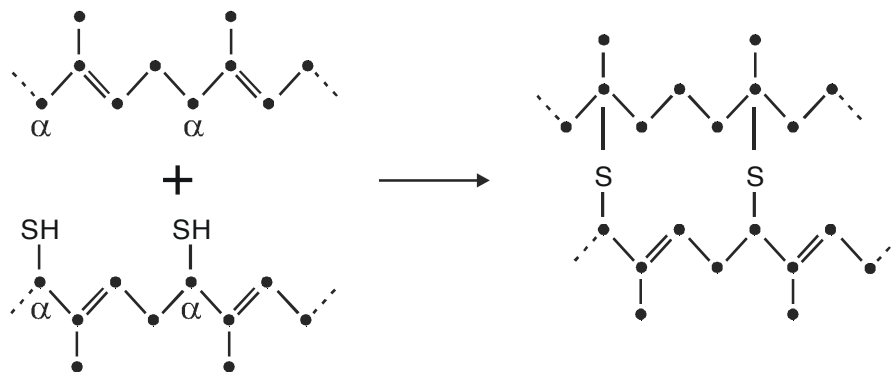
Như thế thuyết của Fisher được triển khai ở sự thành lập chức thiol ở α -methylene, bởi một nguyên tử lưu huỳnh cộng đơn thuần vào $-CH_2-$. Các thiol này do sự sắp xếp nội phân tử trở lại có thể cho các vòng dạng monosulfur, hiển nhiên có sự tham gia của nối đôi. Sự sắp xếp trở lại còn có thể xảy ra giữa hai phân tử, chẳng hạn như một phân tử có các $-SH$ tại α , phân tử kia là hy-

1. Nhóm định chức thiol-SH còn gọi là mercaptan.

drocarbon không có -SH. Trong trường hợp cuối này, ta có cầu monosulfur giữa 2 phân tử:



Sự thành lập chức thiol ở nhóm α -methylene ở một phân tử



Trường hợp của 2 phân tử: sự thành lập cầu

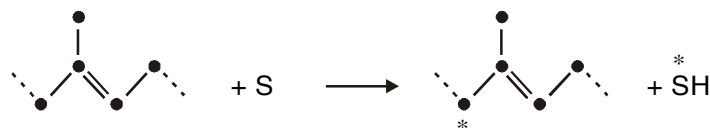
Cơ chế hiện nay:

Farmer và Bloomfield đã bổ sung các thuyết trên và đưa ra một cơ chế hợp lý nhất để giải thích các hiện tượng. Ta hạn chế chỉ xét tới trường hợp của các nối liên phân tử.

- Ban đầu, có sự hiện diện của lưu huỳnh, một nguyên tử hydro- gen của carbon α -methylene tự tách rời cho ra một gốc hydro- carbon và một gốc sulfhydryl:

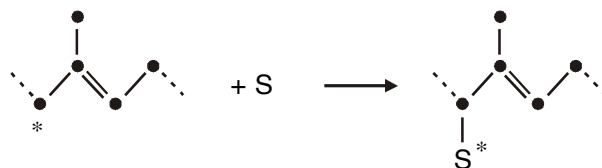


Để đơn giản, ta thay thế bằng lược đồ:



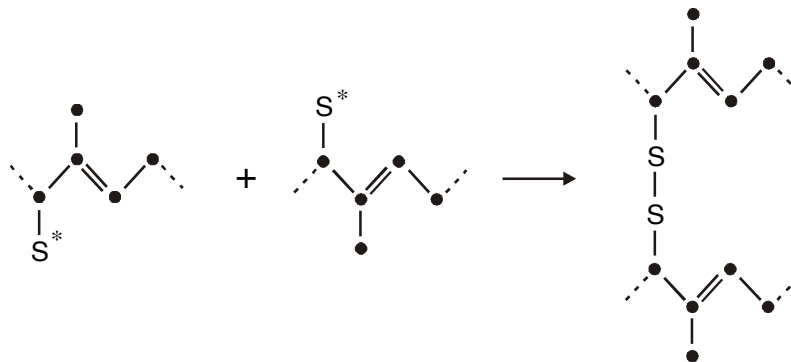
Hai gốc này tiếp đó có thể tiến triển theo nhiều cách khác nhau:

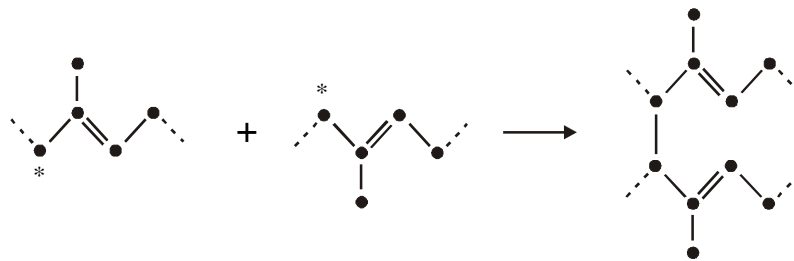
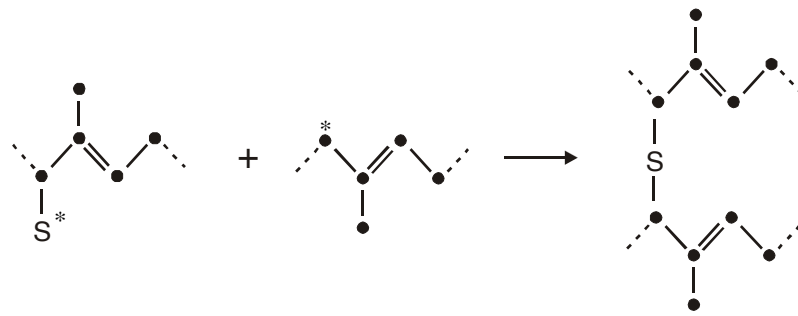
Gốc hydrocarbon hợp với lưu huỳnh tạo thành một gốc sulfur:



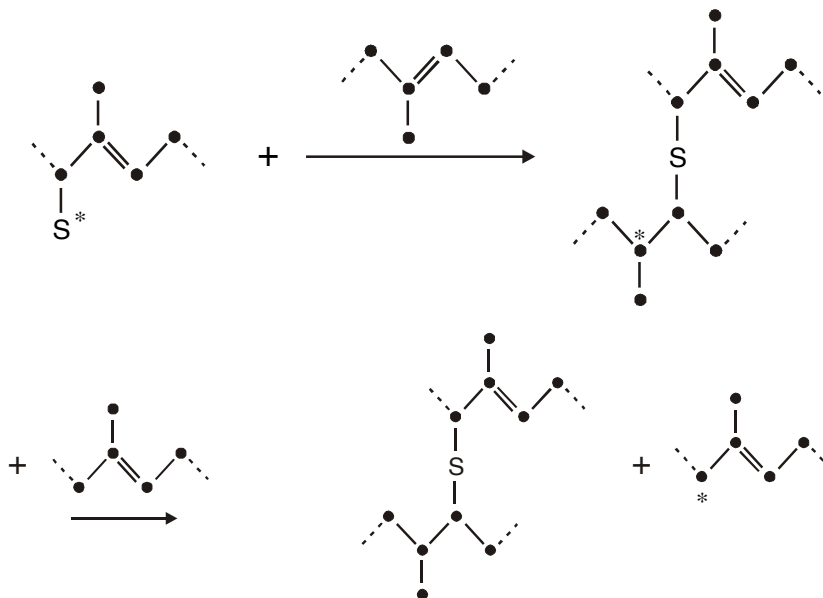
Phát xuất từ gốc sulfur này, ta xét 3 loại phản ứng:

a) Nhị phân hóa (nhị trùng hợp) các gốc giống nhau hoặc giữa các gốc khác nhau, thành lập cầu disulfur, monosulfur hay carbon-carbon, nhưng vẫn chưa mất độ chưa bão hòa:

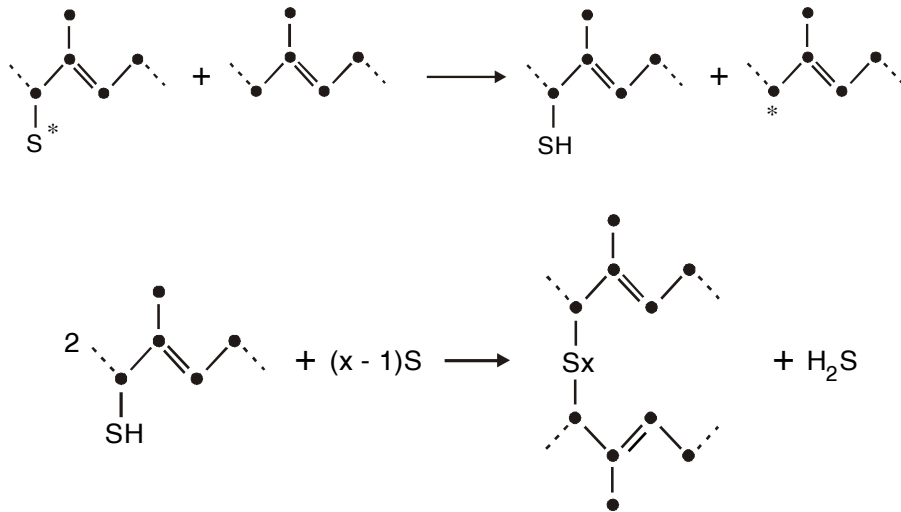




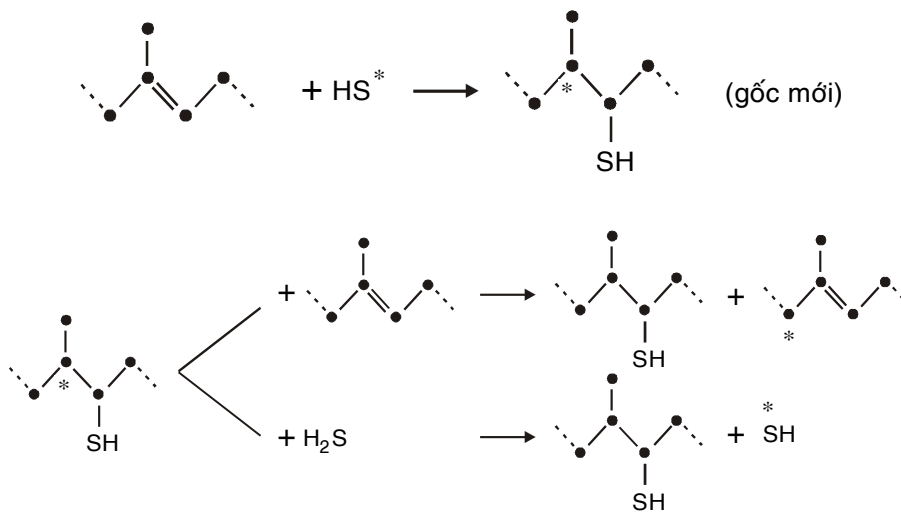
b) Phản ứng chuỗi hay phản ứng dây chuyền, gồm có gốc sulfur cộng vào một nối đôi, cùng với mất độ chưa bão hòa ứng với một nối đôi cho mỗi nguyên tử lưu huỳnh:



c) Phản ứng chuỗi hay phản ứng dây chuyền với sự lấy bớt một nguyên tử hydrogen ở một phân tử khác để tạo ra một thiol (mercaptan); có lưu huỳnh hiện hữu, nó có thể tự sulfur hóa cho ra các nối disulfur hay polysulfur:

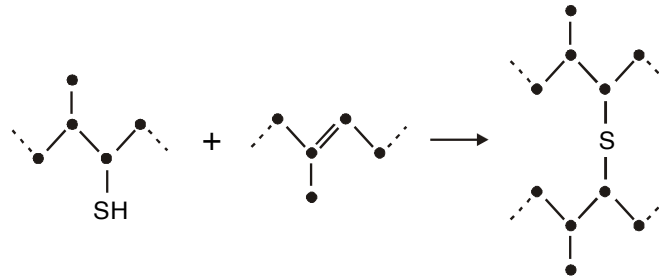


Về gốc sulphydryl, nó cộng vào một nối đôi cho ra một gốc mới, có thể phản ứng với một phân tử hydrocarbon cao su khác hay với acid hydrosulfuric H_2S :

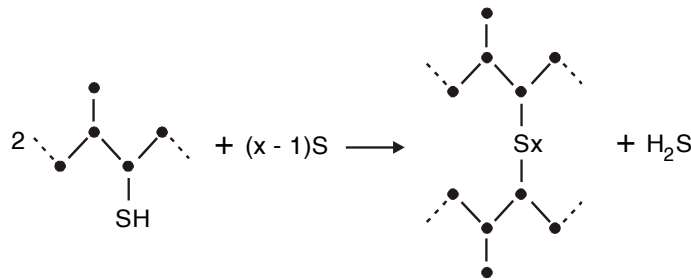


Mercaptan (thiol) có được sẽ chịu nhiều sự hóa hợp khác nhau:

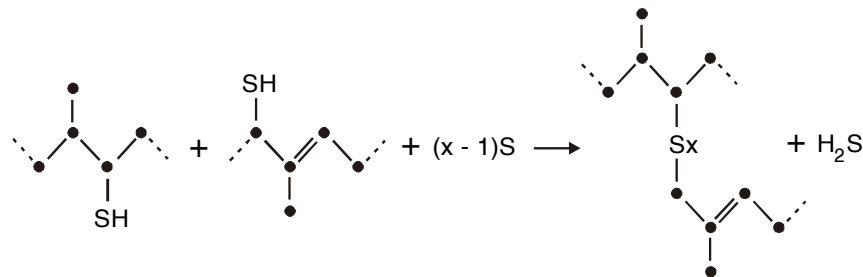
a) Phản ứng với một đôi nối tạo thành một cầu monosulfur tương ứng với sự mất hai nối đôi cho mỗi nguyên tử lưu huỳnh:



b) Hóa hợp với lưu huỳnh thành polysulfur cùng với sự thành lập acid hydrosulfuric H_2S và mất độ chưa bão hòa cứ 2 nối đôi cho x nguyên tử lưu huỳnh:



c) Phản ứng của thiol này với thiol mà ta đã thấy có thể tạo ra được về trước, cho ra một nối polysulfur cùng với mất một nối đôi cho x nguyên tử lưu huỳnh:



Acid hydrosulfuric sinh ra ở những lược đồ trên sẽ phản ứng với cao su ngay tức thời, bởi vì trong lưu hóa ta không bao giờ tìm thấy vết acid hydrosulfuric tự do. Và lại điều này rất phù hợp với tính dễ dàng cộng vào alken (olefin) có gốc sulfhydryl của acid hydrosulfuric.

Bình thường ta thấy các điều kiện lưu hóa đặc biệt là bản chất của chất gia tốc lưu hóa, sẽ hỗ trợ ít nhiều các phản ứng đã đề cập; và lại sự thành lập mỗi loại nối liên phân tử có thể đi kèm theo sự mất độ chưa bão hòa, ta hiểu vì sao không thể nào lập được một tương quan tổng quát nhất định giữa sự mất độ chưa bão hòa và tỉ lệ lưu huỳnh hóa hợp.

Như thế, xét qua các lược đồ này, sự thành lập cầu nối giữa các phân tử có lẽ thích hợp và có giá trị hơn cả nhằm giải thích các kết quả thực nghiệm. Thật thế, sự thiết lập cầu nối giữa các phân tử khác biệt nhau tất nhiên dẫn đến sự phát triển về một cấu trúc ba chiều, dạng mạng lưới tương đối chặt chẽ. Có thể hiểu sự kết hợp các phân tử này làm giảm bớt nhiệt tới hạn riêng của chúng và độ dẻo. Hệ quả khác là làm tăng hơn nữa kích thước phân tử và biểu thị rõ các tính chất liên hệ với sự tăng lớn phân tử khối, đặc biệt là tính không tan trong dung môi. Tính không tan và sự giảm bớt độ dẻo là đặc tính của sự chuyển đổi từ trạng thái sống sang trạng thái lưu hóa.

C. LƯU HÓA VỚI CHẤT KHÁC

I. Với chất phóng thích lưu huỳnh hay phi kim cùng họ hoặc chất có lưu huỳnh

I.1. Chloride lưu huỳnh:

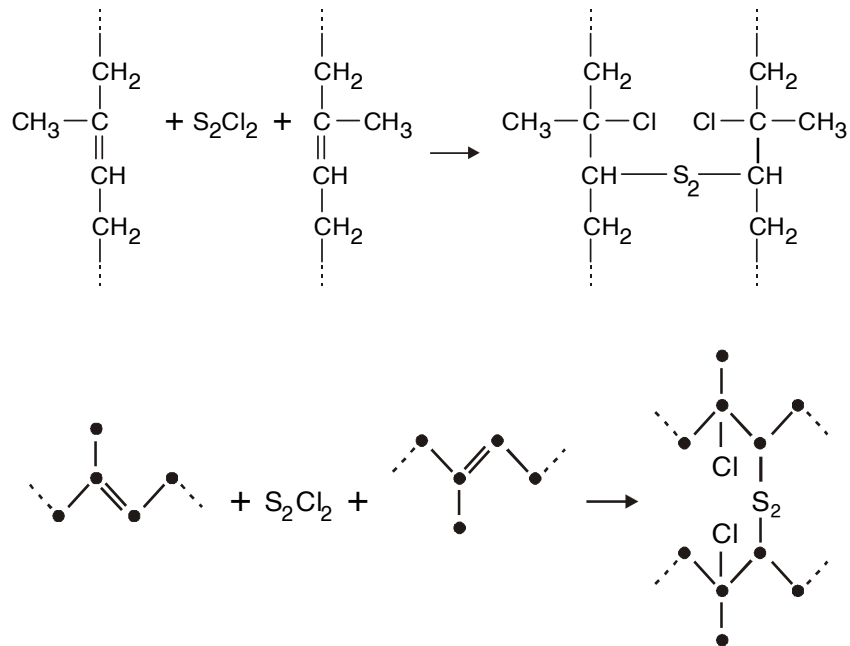
Vài năm sau sự khám phá lưu hóa cao su với lưu huỳnh của Goodyear và Hancock, năm 1846 nhà hóa học Alexander Parkes (Scotland) công bố có thể lưu hóa cao su thiên nhiên với chất chloride lưu huỳnh. Ông thấy phản ứng nguội (chú ý là không gia nhiệt) của dung dịch hay của hơi chloride lưu huỳnh với cao su

cũng gây ra sự biến đổi giống như sự biến đổi bởi lưu huỳnh.

Phương pháp lưu hóa này là hòa tan chloride lưu huỳnh vào sulfur carbon, benzene, xăng hay tetrachlorocarbon; kể đó ngâm các vật dụng muốn lưu hóa vào dung dịch liên tục trong vài giây đến vài phút, tùy theo độ dày mỏng của vật dụng cao su. Nếu sử dụng chloride lưu huỳnh thể khí, ta phải treo vật dụng trong những phòng chì vách đôi, rồi cho hơi chất lưu hóa này vào.

Phương pháp lưu hóa này có khuyết điểm là chỉ áp dụng được cho những lá cao su mỏng, vật dụng cao su lưu hóa có mùi acid chlorine hydride và độ lão hóa của chúng kém, sức chịu kéo đứt không cao lắm.

Cơ chế lưu hóa cao su với chất này được K.H. Meyer và W. Hohenemser đưa ra như sau:

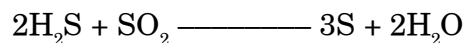


Sau hết phương pháp này được biết là nhằm bổ túc cho công dụng latex, giúp chế biến dễ dàng các vật dụng nhúng có chất lượng rất cao.

1.2. Chất lưu hóa phóng thích lưu huỳnh:

Có thể nói sau đây là sự lưu hóa gián tiếp với lưu huỳnh; một số chất phản ứng sẽ sinh ra lưu huỳnh rồi chính lưu huỳnh này lại tạo ra lưu hóa cao su.

– Theo phương pháp Peachey, để lưu hóa, vật dụng cao su được phơi trước tiên vào khí anhydride sulfurous (SO_2), kế đó là qua khí hydrogen sulfide (H_2S), công việc có thể làm đi làm lại nhiều lần theo ý muốn. Ta nghĩ sự lưu hóa này là kết quả của sự thành lập lưu huỳnh sinh ra:



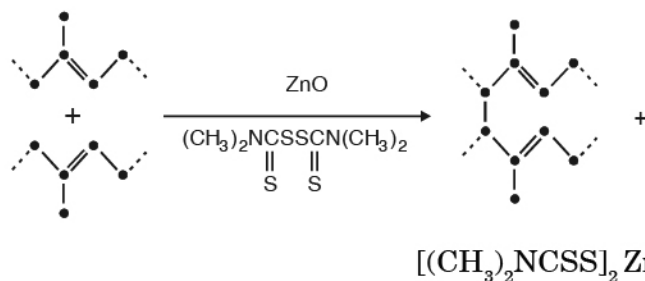
Sự xuất hiện các nối ngang gây ra do lưu huỳnh hoạt động đặc biệt. Nó phân tán tốt và sự lưu hóa xảy ra ở nhiệt độ thường.

N. Bekkedahl, F.A Quinn và E.W. Zimmermann kiểm chứng giả thuyết này cho biết các chất này chỉ được hấp thụ theo tỉ lệ 0,2% trọng khối, trong lúc bình thường phải là khoảng 3% lưu huỳnh hóa hợp mới có được sự lưu hóa tốt nhất.

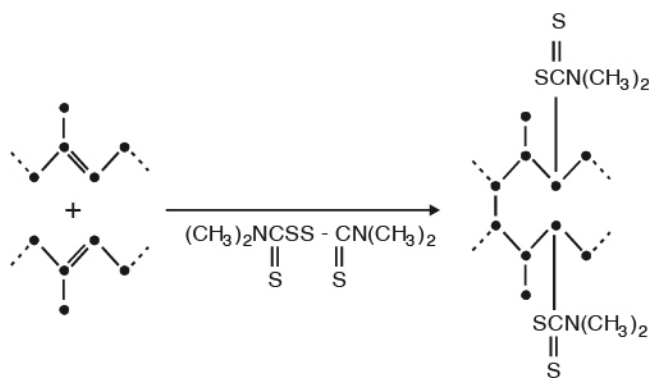
– Vào năm 1921, E. Romani khám phá ra chất lưu hóa là disulfur tetramethylthiuram; đây cũng là sự lưu hóa gián tiếp với lưu huỳnh.

Disulfur tetramethylthiuram có thể gây ra lưu hóa bằng cách giải phóng một nguyên tử lưu huỳnh tự do để kết nối các phân tử cao su và tạo ra monosulfur tetramethylthiuram – đây là chất xúc tiến lưu hóa cao su phải có sự tham gia của lưu huỳnh.

A.D. Cummings và H.E Simmons ủng hộ thuyết của C.W Bedford và H. Gray, theo đó hoạt tính của disulfur tetramethylthiuram là kết quả của sự thành lập dimethyldithiocarbamate kẽm. E.H. Farmer và G. Gee thì cho sự lưu hóa cao su bằng chất disulfur tetramethylthiuram là một phản ứng của các gốc tự do tham gia tạo nối C–C.



Sau hết, N. Bergem đề xuất cho là một phần disulfur tetramethylthiuram gắn vào nối đôi theo lược đồ như sau:



G.F. Bloomfield cho biết các nối ngang có được là nhờ các mono và disulfur, lượng lưu huỳnh vòng thì không đáng kể.

D. Craig, A.E Juve và W.L. Davidson nghiên cứu kỹ phản ứng, sử dụng các phương pháp mới mẽ đã chứng minh:

- Acid béo không cần tới.
- Không có oxide kẽm, disulfur tetramethylthiuram không lưu hóa cao su hoàn toàn.
- Có oxide kẽm hiện hữu, lưu hóa cao su hoàn toàn hơn nếu cũng có monosulfur tetramethylthiuram hiện diện.

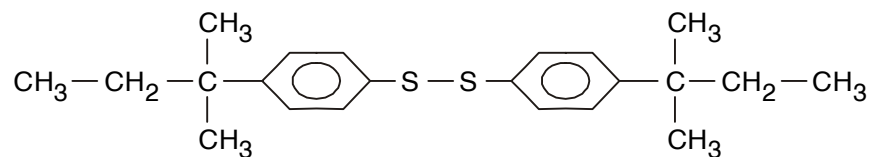
Họ suy luận tác dụng của disulfur tetramethylthiuram thể hiện qua các phương trình sau đây:

– R.R. Lewis và A.J. Weiss đưa ra công dụng như là chất lưu hóa cao su của các thiokol (thiokol) và đặt giả thuyết tác dụng của những chất này là nhờ vào sự tạo lưu huỳnh mà ra. Ý tưởng này được kiểm chứng qua sự kiện các thiokol duy nhất lưu hóa được cao su là thiokol A, D, AZ và UA-1; chúng có chứa một tỉ lệ lưu huỳnh có thể thải trừ được bởi sodium sulfide.

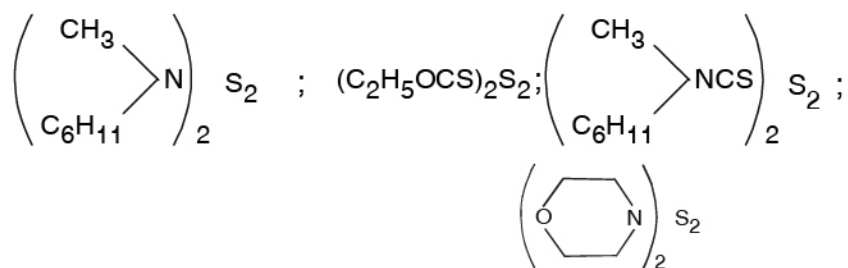
Theo Lewis và Weiss, một cao su lưu hóa như thế có thể chịu được nhiệt độ cao, chịu dầu và không bị hiện tượng “phát mục lấm chấm ở mặt” (ta còn gọi là nổi mốc); về hiện tượng hoàn nguyên chưa thấy tài liệu nào đề cập tới.

– G.M. Wolf, T.E Geger, H.Cramer và C.C. Dehilster khám phá ra công dụng như chất lưu hóa cao su của các sulfur alcolphenol. Các chất này không phải là chất gia tốc lưu hóa, mà là chất được dùng thay thế lưu huỳnh ở những hỗn hợp thông thường, chúng ảnh hưởng đến cao su lưu hóa tính chất về lão hóa tốt và sức chịu uốn gấp, xé rách cao. Ngược lại, độ tỏa nhiệt động của chúng thì tương đối cao.

Chất lưu hóa loại này thí dụ là loại chất Vultac do tổ hợp nước ngoài Sharples Chemicals sản xuất, gồm có monosulfur và disulfur bis (p-amyphenyl), chẳng hạn:



– R.L Sibley nghiên cứu nhiều sulfur hữu cơ có tác dụng như chất lưu hóa cho cao su thiên nhiên. Ông nhận thấy disulfur diethoxyl là vừa ý, dù khó điều chế và có tính gây chảy nước mắt. Tetrasulfur dibenzyl thì gây “chết trên máy” nhưng tạo hỗn hợp cao su khá dễ. Chính 4 hợp chất sau đây được biết tốt hơn hết là:



Trong đó chất cuối (disulfur bismorpholine) có tính an toàn rất cao cho quá trình gia công (trừ phi có goudron de pin – hắc ín nhựa thông) và truyền vào cao su lưu hóa chất lượng tốt về lão hóa; ngược lại nó gây ra nứt rạn thái quá ở các hỗn hợp cao su mặt ngoài vỏ xe (lốp xe)⁽¹⁾.

1.3. Selenium và tellurium:

Selenium và tellurium là hai nguyên tố cùng nằm ở cột VI A bảng phân loại tuần hoàn các nguyên tố, được các nhà khảo cứu cao su khám phá lưu hóa được cao su.

Selenium được dùng thay thế lưu huỳnh cho ra sản phẩm tương tự nhưng đòi hỏi phải nung nóng với thời gian dài hơn. Bình thường, người ta không dùng làm chất lưu hóa duy nhất mà là sử dụng như chất lưu hóa phụ.

Tellurium được thấy là có tác dụng kém hơn selenium. Nó thích hợp dùng để tránh hiện tượng hoàn nguyên của các hỗn hợp cao su không có lưu huỳnh hoặc có hàm lượng lưu huỳnh thấp, nó tăng cho cao su lưu hóa sức chịu nhiệt và chịu khí rất tốt.

II. Lưu hóa với chất khác

Ở các phương pháp lưu hóa sẽ đề cập dưới đây, ta sẽ thấy có sự tham gia của một số chất khác biệt không liên hệ gì tới lưu

1. Disulfur bismorpholine được Monsanto Chemical Cty bán dưới nhãn hiệu là Sulfasan R.

huỳnh. Thuyết lưu hóa hiện nay giúp ta có khái niệm về tác dụng chung của chúng.

II.1. Dẫn xuất nitro:

Vào năm 1912, I.I. Ostromislensky là người khám phá ra tác dụng lưu hóa cao su của một số chất nitro chủ yếu là m-dinitrobenzene và 1, 3, 5-trinitrobenzene. Tác dụng của chúng thực ra cần được dễ dàng hóa và gia tốc với các oxide hay sulfur kim loại hay với khói đen carbon; ngoài ra chúng được nghiên cứu thấy có “hiệu ứng đồi” hay hiệu ứng mâm (effet de plateau) đặc biệt rõ rệt.

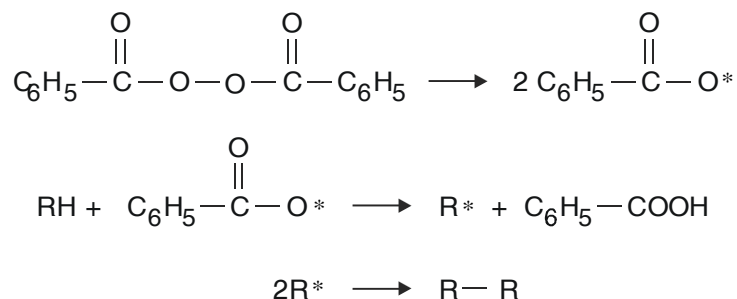
Cao su lưu hóa với hợp chất này có tính kháng lão kém và toàn bộ lý tính của chúng đều có thể sánh được với lý tính của cao su lưu hóa với lưu huỳnh; vài tính chất lại còn cao hơn như độ chịu acid hay độ va chạm với kim loại.

II.2. Peroxide hữu cơ:

Trước khám phá tác dụng của các hợp chất nitro, Ostromislensky đã khám phá tác dụng của peroxide hữu cơ lưu hóa cao su cực nhanh mà không đòi hỏi một hóa chất nào khác phụ gia. Chẳng hạn như một hỗn hợp gồm 100 phần mủ tờ xông khói và 10 phần peroxide benzoyl, lưu hóa hoàn tất chỉ 5 phút ở 143°C. Cũng như cao su cho lưu hóa với hợp chất nitro, cao su lưu hóa với hợp chất này có tính kháng lão kém. Ngoài ra ở mặt ngoài bị một lớp tinh thể trắng, nhỏ của acid benzoic bao phủ.

Gần đây, người ta cho biết trong các peroxide hữu cơ, peroxide dicumyl có tác dụng lưu hóa tốt hơn hết. Cao su lưu hóa với chất này không có bất lợi của peroxide benzoyl. Peroxide dicumyl còn được biết là dùng cho việc chế tạo cao su lưu hóa trong suốt (transparent).

A. Van Rossem, P. Dekker và R.S. Prawirodipoero chứng minh sự phát mốc lấm chám ở mặt cao su lưu hóa với peroxide benzoyl là do acid benzoic sinh ra theo phản ứng sau đây:



(với RH là hydrocarbon cao su và R* là gốc tự do có được sau khi bị lấy mất một nguyên tử hydrogen).

Có lẽ phản ứng này không phải là phản ứng duy nhất xảy ra, các tác giả ngày trước cho biết họ nhận thấy cao su bị benzoyl hóa một phần.

Một chất lưu hóa khác của nhóm này là peroxide ditertbutyl đã được E.H Farmer và G.C. Moore cho biết. Thực hiện với alken đơn giản, nối ngang là loại nối carbon-carbon.

II.3. Hợp chất diazoamine:

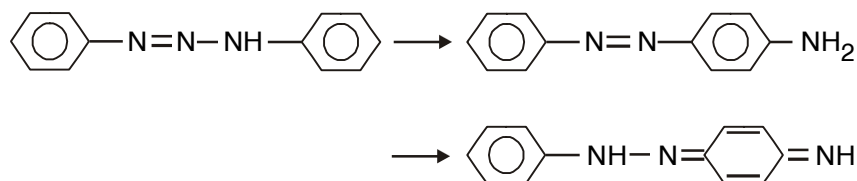
Vào năm 1921, Buinov cho biết thử nghiệm như là chất lưu hóa cao su của diazoaminobenzene. Tuy nhiên, chất này chưa được hiểu rõ mấy, cho đến năm 1936 qua các nghiên cứu của Fisher, kế đó là của Levi, chất này và dẫn xuất mới được chú ý tới.

Có thể nói tất cả các hợp chất diazoamine⁽¹⁾ đều có chức năng như là chất lưu hóa cao su; chúng không đòi hỏi phải có chất nào khác phụ gia và cho được cao su lưu hóa có độ trong suốt cao. Phản ứng có khí nitrogen thoát ra, có thể làm cho vật dụng cao su bị phồng, trong vài trường hợp.

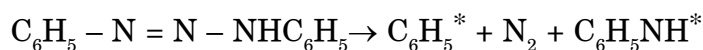
Cơ chế tác dụng của các hợp chất diazoamine hãy còn chưa chắc chắn, nhưng hình như một phần chất lưu hóa này gắn vào phân tử cao su.

1. Hợp chất diazoamine có công thức: $\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\begin{array}{l} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{array}$ với R₁ là một nhóm aryl, R₂ là nhóm aryl, aralcoyl hay arylamine và R₃ là hydrogen, một kim loại, một nhóm alcol, acyl, aryl, hay aralcol.

Diazoaminobenzene có thể phản ứng dưới dạng đồng phân của nó, quinonehydrazone:



Ta cũng có thể nghĩ hợp chất diazoamine tự phân tích thành các gốc tự do, chẳng hạn như:



Và gốc tự do này có thể gây ra sự thành lập các nối ngang carbon-carbon.

Levi lập luận các hợp chất diazoamine có xu hướng cho sản phẩm lưu hóa có lỗ và độ lão hóa kém, trong trường hợp cao su thiên nhiên; nhưng với cao su tổng hợp người ta không thấy xu hướng đó và tính lão hóa có thể sánh được với cao su lưu hóa với lưu huỳnh.

H.L Fisher đưa ra chức năng của N-benzyl-diazoaminobenzene, kết hợp tính chất của một chất gia tốc lưu hóa và một chất kháng oxygen. J. Le Bras chứng minh lưu hóa cao su với chất loại này không có hiện tượng hoàn nguyên, chẳng hạn nung nóng kéo dài từ 10 phút đến 8 giờ ở 143°C một hỗn hợp gồm 100 phần cao su và 5 phần diazoaminobenzene, các tính chất của cao su đã lưu hóa vẫn giống như nhau; ngoài ra ông còn lập luận là nếu nung nóng kéo dài sẽ cải thiện được tính kháng lão.

II.4. Quinone và dẫn xuất:

Vào năm 1931, nhà hóa học H.L Fisher (Mỹ) tìm thấy các quinone và quinone halogen hóa có khả năng lưu hóa cao su. Các quinone halogen hóa đều hoạt động đặc biệt và tetrachloroquinone (hay chloroanil) cho một cao su lưu hóa tốt qua nung nóng trong

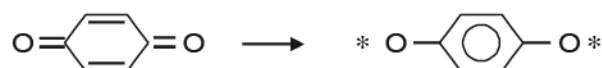
khoảng 12 phút ở 143°C⁽¹⁾.

Mặc dù có khả năng lưu hóa riêng, tất cả các chất quinone cho được kết quả khả quan phải có sự hiện diện của chất oxide như oxide sắt, oxide thủy ngân sắc vàng, peroxide chì hay cromate chì.

Fisher còn cho biết các chất lưu hóa khác: quinoneimine, quinone haloimine, quinone oxime, cũng như nhiều chất chủ yếu thuộc nhóm phenol, thiol và amine, chúng cũng đòi hỏi phải có một chất oxide hiện hữu

Về chloroanil tức là tetrachloroquinone, J. Le Bras cho biết có chất này hiện hữu sẽ làm cho cao su lưu hóa nhạy với sự oxy hóa. Ông cũng cho biết cao su lưu hóa chứa các quinone halo-imine đều khó tháo khuôn sau khi lưu hóa hoàn tất.

E.H. Farmer đặt giả thuyết các chất lưu hóa này bị biến đổi thành các gốc tự do:

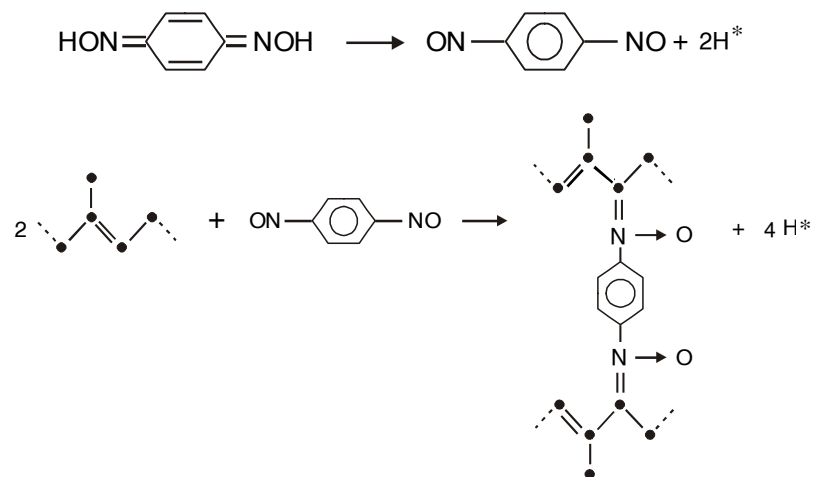


Do việc tách ở phân tử cao su các nguyên tử hydrogen, tạo ra các gốc tự do trên phân tử cao su. Các gốc tự do này có thể nối với nhau cho ra nối carbon-carbon, hoặc phản ứng với các gốc quinone tự do để tạo thành nối ngang kiểu:



Chức năng của quinone dioxime như là chất lưu hóa đã được J. Rehner và P.J. Flory giải thích tương ứng với một phản ứng giữa hai đầu phản ứng của một phân tử dinitrosobenzene với hai phân tử cao su:

1. Tetrachloroquinone và N-phenolquinoneimine được dùng để lưu hóa cao su có sức chịu ma sát tốt.



II.5. Hợp chất cơ kim:

Tác dụng lưu hóa cao su rất kỳ lạ này đã được Midgley, Henne và Shepard khám phá.

Cho vào dung dịch cao su benzene chất bromophenyl magnesium, cao su sẽ bị gel hóa, mẫu thử này được làm khô sẽ có đặc tính của một cao su lưu hóa; phản ứng chỉ xảy ra nếu cao su có chứa vết oxygen hóa hợp (do đó cao su nên được nhồi cán hóa dẻo trước khi hòa tan vào benzene).

Tuy nhiên, cách lưu hóa này hãy còn chưa chứng minh được đầy đủ.

II.6. Tác dụng của ánh sáng:

Tác dụng của tia tử ngoại với dung dịch cao su cyclohexan sẽ sinh ra cao su gel hóa; sấy khô, nó có tính chất của một cao su đã lưu hóa nhẹ. (Như vậy ánh nắng mặt trời có tác dụng này).

Sự chuyển từ một dạng tan của cao su sang dạng không tan này cũng được xét thấy với các tia bức xạ khác. Nhưng ta thường xem nó như là một sự đa phân hóa nghịch nhiều hơn.

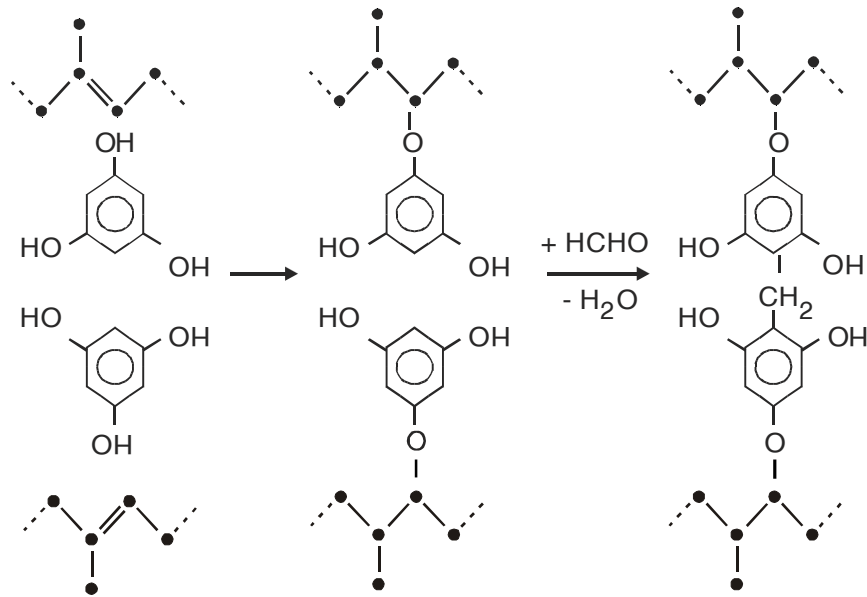
II.7. Nhựa hoạt động - "prothèse-synèse"

"Prothèse-synèse" là một tiến trình lưu hóa cao su được Viện

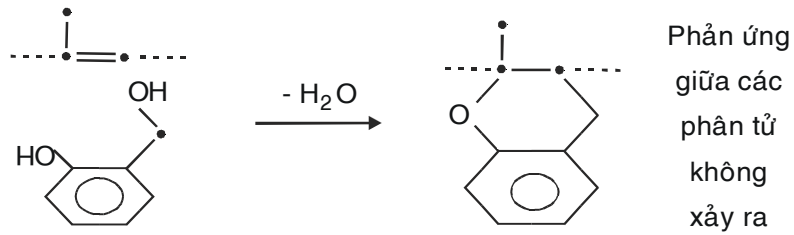
Cao su Pháp (I.F.C) khám phá vào năm 1940. Nguyên tác là trước hết gắn vào phân tử cao su một phenol như resorcin có các nhóm phản ứng, kế đó thực hiện ngưng tụ hóa phenol formol để gây ra nối kết giữa các phân tử với nhau.

Đây là một hiện tượng tương tự hiện tượng xảy ra khi ta dùng nhựa phenol formol hoạt động hay phenol alcol như Rubber-Stichting cho biết (hiện tượng chỉ xảy ra trong một thời gian mà thôi).

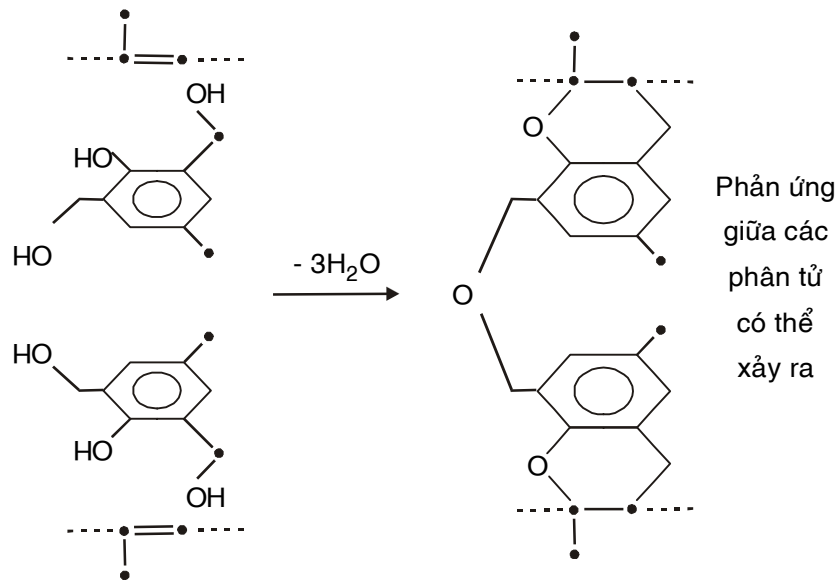
- Cơ chế lưu hóa của tiến trình “prothèse-synèse” như sau:



- Tiếp sau công việc của Hultzsich về ngưng tụ hóa phenol alcol và các chất chưa bão hòa, tác dụng với cao su của nhiều phenol alcol khác nhau được xét tới. Người ta nhận thấy saligenol hay 2-methyl saligenol không gây được lưu hóa cao su, trong lúc 4-methyl-2-methylol saligenol giúp có được lưu hóa. Đây là một chứng minh xác định thuyết cầu hóa học, bởi vì hai chất đầu chỉ gắn nối chung quanh một chuỗi cao su, trong lúc 4-methyl-2-methylol saligenol còn có thêm một nhóm phản ứng



tác dụng của saligenol



methylol tự do có thể tạo thành cầu nối giữa hai phân tử cao su:

Tác dụng của dẫn xuất methylol của saligenol (4-methyl-2-methylol saligenol)

Trường hợp của tiến trình “prothèse-synèse”, hợp chất phenol alcol, nhựa hoạt động khám phá ra được xem là những chứng minh về sự thành lập cầu hóa học trong tiến trình lưu hóa cao su.